

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-109512

(43)Date of publication of application : 29.06.1983

(51)Int.Cl.

C08F136/06

C08F 4/52

C08F 6/10

(21)Application number : 56-208107

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 24.12.1981

(72)Inventor : MAEHARA NOBUNORI

UTADA NORIBUMI

ODA YASUSHI

ASHITAKA HIDETOMO

ISHIKAWA HIDEO

### (54) PRODUCTION OF REINFORCED POLYBUTADIENE RUBBER

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain efficiently the titled rubber with excellent physical properties, by subjecting 1,3-butadiene and a mixture of an inert organic solvent and a small amount of CS<sub>2</sub> to a 1,4-polymerization reaction in the presence of a cis-1,4-polymerization catalyst and subjecting the mixture to a 1,2-polymerization reaction after the addition of a specified 1,2-polymerization catalyst.

**CONSTITUTION:** 1,3-Butadiene is mixed with an inert organic solvent and a small amount of CS<sub>2</sub>. The mixture is further mixed with an organoaluminum compound of formula, wherein R is a 1W6C alkyl or a like group, X is a halogen and n is 1.5W2, and a cobalt compound which serve as a cis-1,4-polymerization catalyst, and subjected to a 1,4-polymerization reaction. After the addition of an organoaluminum compound (as a 1,2-polymerization catalyst) of formula, the reaction mixture is subjected to a 1,2-polymerization reaction to form the purpose polybutadiene rubber consisting of 5W30wt% boiling n-hexane-insoluble portion and 95W70wt% soluble portion. Then, the unreacted 1,3-

I

II

Al R<sub>n</sub> X<sub>3-n</sub>

Al R<sub>3</sub>

butadiene, inert organic solvent and carbon disulfide are distilled, recovered and recirculated.

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-171

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 136/06  
2/06  
4/70  
6/00

識別記号

MPT  
MAZ  
MFG  
MFT

庁内整理番号

7167-4J  
7102-4J  
7167-4J  
7167-4J

⑭⑮公告 昭和62年(1987)1月6日

発明の数 1 (全8頁)

⑯発明の名称 補強ポリブタジエンゴムの製造法

⑰特 願 昭56-208107

⑱公 開 昭58-109512

⑲出 願 昭56(1981)12月24日

⑳昭58(1983)6月29日

㉑発 明 者 前 原 信 則 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内  
 ㉒発 明 者 宇 多 田 紀 文 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内  
 ㉓発 明 者 小 田 泰 史 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内  
 ㉔発 明 者 芦 高 秀 知 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内  
 ㉕発 明 者 石 川 英 雄 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 宇部興産株式会社東京本社内  
 ㉖出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社 宇部市西本町1丁目12番32号  
 審 査 官 高 梨 操

1

2

## ㉗特許請求の範囲

1 不活性有機溶媒中で1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、ついで1, 2重合する方法において、

(a) 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、前記1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との合計量1ℓ当り20ミリモル以下の割合の二硫化炭素とを混合し、

(b) 得られた混合液中の水分の濃度を調節し、

(c) ついで、シス-1, 4重合触媒の一成分である一般式  $\text{AIR}_n\text{X}_{3-n}$

(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子であり、nは1.5~2の数字である)で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物とシス-1, 4重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物とを添加し、

得られた溶液を攪拌混合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させ、

(d) 得られた重合反応混合液に、前記二硫化炭素

以外の1, 2重合触媒の一成分である一般式  $\text{AIR}_3$

(ただし、Rは前記と同じである)で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により1, 2重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物とを添加し、

得られた溶液を攪拌混合して沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させ、

(e) 得られた重合反応混合液に重合停止剤を添加して1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得し、

(f) 残部の未反応の1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する混合物から、蒸留によつて、二硫化炭素と1, 3-ブタジエンあるいは不活性有機溶媒とを分離することなく、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として取得し、これらを

3

前記の(a)工程に循環させる、  
ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造  
法。

#### 発明の詳細な説明

この発明は、沸騰 n-ヘキサン不溶分 5~30重  
量%と沸騰 n-ヘキサン可溶分 95~70重量%と  
からなる補強ポリブタジエンゴムの製造法に  
関するものである。

1, 3-ブタジエンをシス-1, 4 重合触媒の  
存在下に重合して得られるシス-1, 4 ポリブ  
タジエンは、タイヤその他のゴム製品の原料  
として大量に製造されている。シス-1, 4  
ポリブタジエンから得られたゴム製品の物  
理的性質が、特に反発弾性の良いこと、発  
熱量の小さいこと、耐摩耗性の優れている  
ことなどの点で天然ゴムからの製品よりも  
優れていることが、シス-1, 4 ポリブ  
タジエンの大量に使用されている理由の一  
つである。しかしながら、シス-1, 4  
ポリブタジエンは、これから得られたゴム  
製品の引裂強度が小さく、耐屈曲亀裂成長  
特性が小さいという欠点を有している。

このシス-1, 4 ポリブタジエンの有する  
欠点を改良したポリブタジエンゴムとして、  
1, 3-ブタジエンをシス-1, 4 重合触媒の  
存在下に重合してシス-1, 4 ポリブタジ  
エンを生成させ、続いて 1, 2 重合触媒の  
存在下に 1, 3-ブタジエンを重合すること  
によつて得られる新規なポリブタジエン  
が提案された(特公昭49-17666号公報)。

上記公報には、加硫すると引裂強度が大  
きく耐屈曲亀裂成長特性が優れたポリ  
ブタジエンの製造実験例が記載されてい  
る。

しかし、上記公報に記載されているポリ  
ブタジエンの製造法は、1, 2 重合触媒の  
一成分として二硫化炭素を用いる方法で  
あり、この二硫化炭素は 1, 2 重合槽に  
添加されており、重合反応終了後二硫化  
炭素を 1, 3-ブタジエンや不活性有機  
溶媒と、特に 1, 3-ブタジエンと蒸留  
によつては完全に分離することが困難で  
あり、一方、二硫化炭素は水分の不存在  
下にハロゲン含有の有機アルミニウム  
化合物と接触すると、特にコバルト化  
合物の共存下では、副反応を起こしや  
すく、この副反応で生成する副反応生成  
物が 1, 3-ブタジエンのシス-1, 4  
重合を著しく阻害するた

4

め、二硫化炭素の取扱いがむづかしく、  
そのため前記ポリブタジエンの製造を  
実用化することが困難であつた。

そこで、この発明者らは、上記の優  
れた物性を有するポリブタジエンゴムの  
連続的な製造法を提供することを目的と  
して鋭意研究した結果、この発明を完  
成した。

すなわち、この発明は、不活性有機  
溶媒中で 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4  
重合し、ついで 1, 2 重合する方法にお  
いて、

(a) 1, 3-ブタジエンと不活性有機  
溶媒と、前記 1, 3-ブタジエンと不活  
性有機溶媒との合計量 1ℓ 当り 20ミ  
リモル以下の割合の二硫化炭素とを混  
合し、

(b) 得られた混合液中の水分の濃  
度を調節し、

(c) ついで、シス-1, 4 重合触  
媒の一成分である

一般式  $AlR_nX_{3-n}$

(ただし、R は炭素数 1~6 のアル  
キル基、フェニル基またはシクロアル  
キル基であり、X はハロゲン原子であ  
り、n は 1.5~2 の数字である) で表  
わされるハロゲン含有の有機アルミ  
ニウム化合物とシス-1, 4 重合触媒  
の他の一成分であるコバルト化合物  
とを添加し、

得られた溶液を攪拌混合してシス-  
1, 4 ポリブタジエンを生成させ、

(d) 得られた重合反応混合液に、  
前記二硫化炭素以外の 1, 2 重合触  
媒の一成分である一般式  $AlR_3$

(ただし、R は前記と同じである) で  
表わされる有機アルミニウム化合物  
と、場合により 1, 2 重合触媒の他  
の一成分であるコバルト化合物とを  
添加し、

得られた溶液を攪拌混合して沸騰  
n-ヘキサン不溶分 5~30重量%と  
沸騰 n-ヘキサン可溶分 95~70重  
量%とからなる最終ポリブタジ  
エンゴムを生成させ、

(e) 得られた重合反応混合物に  
重合停止剤を添加して 1, 3-ブ  
タジエンの重合を停止した後、固  
形分であるポリブタジエンゴムを  
分離取得し、

(f) 残部の未反応の 1, 3-ブ  
タジエンと不活性有機溶媒と二  
硫化炭素とを含有する混合物か  
ら、蒸留によつて、二硫化炭素  
と 1, 3-ブタ

5

ジェンあるいは不活性有機溶媒とを分離することなく、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる、

ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造法に関するものである。

この発明の方法によれば、シスー1, 4重合時の重合系に二硫化炭素を存在させるにも拘らず、シスー1, 4重合は悪影響を受けず、また重合反応終了後に二硫化炭素を分離除去する必要がないため二硫化炭素の分離設備が不要となり、二硫化炭素を再循環して使用することができ、さらに、1, 2重合槽の入口においてすでに二硫化炭素の濃度が均一になっているため1, 2重合触媒による1, 3-ブタジエンの重合反応が均一となり、1, 2重合槽内でのポリマーの付着量が減少し、連続運転時間を長くすることができる。

この発明の方法においては、(a)工程において、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と、前記1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との合計量1ℓ当たり20ミリモル以下の割合、好ましくは0.01~10ミリモルの割合の二硫化炭素とを混合することが必要である。混合する1, 2重合触媒の一成分である二硫化炭素の量が前記の量より多くても、1, 2重合触媒の重合活性は向上せずむしろ二硫化炭素の未回収量が增大するので好ましくない。

前記の不活性有機溶媒としては、シスー1, 4ポリブタジエンを溶解しうる有機溶媒であれば特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ヘプタン、n-ヘキサンの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、およびそれらのハロゲン化物、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどが挙げられる。

不活性有機溶媒と1, 3-ブタジエンとの割合は、不活性有機溶媒と1, 3-ブタジエンとの合計量に対する1, 3-ブタジエンの割合が3~40重量%であることが好ましい。

この発明の方法においては、(b)工程において、前述のようにして得られた混合液中の水分の濃度を調節する。この発明の方法において、混合液中に既に所定量の水が存在する場合には次の(c)工程に移ることができる。水分は、混合液1ℓ中に

6

0.5~5ミリモルの濃度で含有されることが好ましい。水分の濃度を調節する方法としては、それ自体公知の方法が採用できる。

この発明の方法においては、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素との混合液中の水分の濃度を調節した後、好ましくは混合液を10℃以下に冷却した後、(c)工程において、前記の一般式 $AlR_nX_{3-n}$ で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物およびコバルト化合物を添加し、得られた溶液を攪拌混合し1, 3-ブタジエンを重合してシスー1, 4ポリブタジエンを生成させる。この発明の方法においては、重合系にハロゲン含有の有機アルミニウム化合物およびコバルト化合物を添加する前に、前述のようにして、あらかじめ水分の濃度を調節しておき、所定量の水分と二硫化炭素とを均一に混合しておくことが必要であり、これによつて前述の二硫化炭素の副反応を抑制することができ、1, 3-ブタジエンのシスー1, 4重合時[(c)工程]に重合系に二硫化炭素が存在するにも拘らず、高収率でシスー1, 4ポリブタジエンを得ることができるのである。

シスー1, 4重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 $AlR_nX_{3-n}$ で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどを挙げることができる。

シスー1, 4重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物は、使用する不活性有機溶媒に可溶なものであればどのようなものでもよい。例えば、このようなコバルト化合物としては、コバルト(Ⅱ)アセチルアセトナート、コバルト(Ⅲ)アセチルアセトナートなどのコバルトのβ-ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトβ-ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。

この発明の方法において、シスー1, 4重合触

7

媒の使用量は、1, 3-ブタジエン1モルに対して、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、コバルト化合物が0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。また、コバルト化合物に対するハロゲン含有の有機アルミニウム化合物のモル比 (Al/Co) は5以上、特に15以上であることが好ましい。

この発明の方法においてシス重合の重合温度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間 (シス重合槽内での平均滞留時間) は触媒濃度、モノマー濃度、重合温度などによつて異なるが通常10分~10時間の範囲が好ましい。また、シス重合はシス重合槽内にて溶液を攪拌混合して行なう。シス重合に用いる重合槽としては、高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば、特公昭40-2645号公報に記載されている装置を用いることができる。

前記のシス重合は、シス-1, 4構造含有率90%以上、特に95%以上で、トルエン30℃の固有粘度 $[\eta]$ トルエンが1.5~8、特に1.5~5であるシス-1, 4ポリブタジエンが生成するように行なうのが好ましい。 $[\eta]$ トルエンを適当な値にするために、公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン、アレンなどの非共役ジエン類、またはブテン-1のような $\alpha$ -オレフィンを使用することができる。また、シス重合時のゲルの生成を抑制するために公知のゲル防止剤を使用することもできる。

この発明の方法においては、(d)工程において、シス重合工程で得られたシス-1, 4ポリブタジエン、シス-1, 4重合触媒および二硫化炭素を含有する重合反応混合液に、前記二硫化炭素以外の1, 2重合触媒の一成分である一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と、場合により1, 2重合触媒の他の一成分であるコバルト化合物とを添加し、得られた溶液を攪拌混合して1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰 $n$ -ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。

1, 2重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 $AlR_3$ で表わされる有機アルミニウム化

8

合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを挙げることができる。

1, 2重合触媒のコバルト成分としては、前記のシス-1, 4重合触媒の一成分であるコバルト化合物として挙げられたものと同じものが挙げられる。

1, 2重合触媒の使用量は、触媒各成分の種類および組合せ、並びに重合条件によつて相違するが、1, 3-ブタジエン1モル当り、コバルト化合物が0.005ミリモル以上、特に0.01~5ミリモル、有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、二硫化炭素が0.001ミリモル以上、特に0.01~10ミリモルであることが好ましい。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト化合物と1, 2重合触媒のコバルト化合物とが同一である場合には、シス重合時に、1, 2重合にも必要な量のコバルト化合物を合わせて添加し、1, 2重合時には有機アルミニウム化合物を添加するだけにする条件を選ぶこともできる。また、1, 2重合に用いる二硫化炭素の量が(a)工程で混合した二硫化炭素の量だけでは不十分であるときには、(d)工程よりも前の工程において、例えば、(b)工程の水分の濃度を調節するときに追加の二硫化炭素を加えてもよい。

この発明の方法において、1, 2重合の重合温度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間は10分~10時間の範囲が好ましい。また、1, 2重合は1, 2重合槽にて、溶液を攪拌混合して行なう。1, 2重合に用いる重合槽としては、1, 2重合中に重合反応混合物がさらに高粘度となり、ポリマーが重合槽内に付着しやすいので、特公昭40-2645号公報に記載されているような掻取り部材を備えた重合槽を用いることが好ましい。

1, 2重合の際、重合系における1, 3-ブタジエンの濃度は3~35重量%であることが好ましい。

この発明の方法においては、(e)工程において、前記の(d)工程：1, 2重合工程で得られたポリブタジエンゴム、未反応の1, 3-ブタジエン、二

硫化炭素、コバルト化合物、有機アルミニウム化合物および不活性有機溶媒を含有する重合反応混合物を、好ましくは重合停止槽に供給し、この重合反応混合物に、重合停止剤を添加して重合を停止した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得する。

前記の重合停止剤としては、前述の一般式  $AlR_nX_{3-n}$  で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物および一般式  $AlR_3$  で表わされる有機アルミニウム化合物と反応する化合物であればよく、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール、水、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、モノエタノールアミンやアンモニア、あるいは塩化水素ガスなどが挙げられる。これらは、単味で重合反応混合物に添加してもよく、水、アルコールに混合して添加してもよい。

1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、重合反応混合物にメタノールなどの沈殿剤を加えるか、あるいはフラッシュ（水蒸気を吹きこむかあるいは吹きこまずして溶媒を蒸発除去する）し固形分である重合体を析出させ、分離乾燥してポリブタジエンゴムを得ることができる。このポリブタジエンゴムには、1, 3-ブタジエンの重合を停止した後の重合反応混合物あるいはポリブタジエンゴムのスラリーなどに老化防止剤を添加する方法などによって、老化防止剤を配合することが好ましい。

この発明の方法によって得られるポリブタジエンゴムは、沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分が5~30重量%であり、沸騰  $n$ -ヘキサン可溶分が95~70重量%であり、沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分の融点が180~215°Cである。

この発明の方法においては、(f)工程において、重合反応混合物から固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得した残部の、未反応の1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを含有する混合物（通常回収溶剤といわれる）から、蒸留によって、二硫化炭素と1, 3-ブタジエンあるいは不活性有機溶媒とを分離することなく、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる。

前記の蒸留の際に、使用した不活性有機溶媒が

二硫化炭素よりも、非常に高い沸点を有している場合には、例えば、2つの蒸留塔を用いて、第1の蒸留塔によって大部分の二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンを留分として得、第2の蒸留塔によって場合により少量の二硫化炭素を含有する不活性有機溶媒を留分として得る操作によって、または1つの蒸留塔を用いて、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として得る操作によって、二硫化炭素と他の2成分、特に1, 3-ブタジエンとを分離することなく、二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる。

あるいは、使用した不活性有機溶媒が二硫化炭素に近い沸点を有している場合（例えば、不活性有機溶媒として塩化メチレンを用いた場合）には、第1の蒸留塔によって場合により少量の二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンを留分として得、第2の蒸留塔によって大部分の二硫化炭素を含有する不活性有機溶媒を留分として得る操作によって、または、1つの蒸留塔によって、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とを留分として得る操作によって、二硫化炭素と他の2成分、特に不活性有機溶媒とを分離することなく、二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として取得し、これらを前記の(a)工程に循環させる。

上記のようにして回収された1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素とは、補充の1, 3-ブタジエンと混合して使用される。

以下、この発明の方法を実施するさいに不活性有機溶媒としてベンゼンのような1, 3-ブタジエンよりも高い沸点を有する溶媒を用いた一態様を示す第1図のフローシートを用いて、この発明をさらに説明する。ただし、この発明は以下の記載に限定されるものではない。

第1図において、フレッシュ1, 3-ブタジエンタンク1から導管20により送入された1, 3-ブタジエンと、精製された回収溶剤タンク2から導管21により送入された精製された回収溶剤（1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素との混合液）とが混合機3にて混合される。得られた混合液は導管22を経て混合機4に導かれる。混合液には、導管23から適当量の水が供

11

給され、導管 24 から場合により補充の二硫化炭素が供給される（図面には示していないが、補充の二硫化炭素は導管 30 中に供給してもよい）。混合機 4 において 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒と二硫化炭素との混合液と水と、場合により補充の二硫化炭素とは均一に混合された後、導管 25 を経てシスー 1, 4 重合槽 5 に導かれる。また、シスー 1, 4 重合槽 5 には、導管 26 から、シクロオクタジエンのような分子量調節剤が、導管 27 から TPL のようなゲル防止剤が、導管 28 からハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が、導管 29 からコバルト化合物がそれぞれ供給される。シスー 1, 4 重合槽 5 では、溶液を攪拌混合し 1, 3-ブタジエンを重合してシスー 1, 4 ポリブタジエンを生成させる。

シスー 1, 4 重合槽 5 で得られた重合反応混合液は、導管 30 を経て 1, 2 重合槽 6 に供給される。また、前記の 1, 2 重合槽 6 には、導管 31 からコバルト化合物が、導管 32 から一般式  $AlR_3$  で表わされる有機アルミニウム化合物がそれぞれ供給される。得られた溶液を攪拌混合して 1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分 5~30 重量%と沸騰  $n$ -ヘキサン可溶分 95~70 重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。1, 2 重合槽 6 中で 1, 3-ブタジエンを重合するさいに、不活性有機溶媒に不溶なポリマーが析出してき、かつ得られる重合反応混合物が高粘度となるため、1, 2 重合槽としては掻取り部材を備えた攪拌機付きの重合槽が好適に使用される。

1, 2 重合槽 6 で得られた重合反応混合物は、導管 33 を経て重合停止槽 40 に供給され、ついで導管 35 を経て補強ポリブタジエンゴム分離装置 7 に供給される。また、前記の重合反応混合物には、重合停止槽 40 において導管 34 から重合停止剤を供給して 1, 3-ブタジエンの重合を停止する。前記の補強ポリブタジエンゴム分離装置 7 としては、それ自体公知の装置、例えばスチームストリップパーと汜過器とを組合せた装置が使用される。補強ポリブタジエンゴム分離装置 7 によ

12

つて、重合反応混合物から、固形分である補強ポリブタジエンゴムを分離した残部の前記の液体の混合物は、導管 36 を経て蒸留装置 9 に供給される。この蒸留装置 9（1つの蒸留塔でもよく、2つの蒸留塔でもよい）によつて、二硫化炭素と 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とが留分として分離され、これらは導管 37 を経て、精製された回収溶剤タンク 2 に供給される。

また、蒸留装置 9 から高沸点物 10 が分離除去される。

この発明の方法によると、最終ゴム製品にしたときに優れた物性を示す補強ポリブタジエンゴムを連続的に製造することができる。

次に実施例を示す。実施例の記載において、補強ポリブタジエンゴムの沸騰  $n$ -ヘキサン不溶分は、2g の補強ポリブタジエンゴムを 200ml の  $n$ -ヘキサンに室温で溶解させた後、不溶分を 4 時間ソクスレー抽出器によつて抽出し、抽出残分を真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、沸騰  $n$ -ヘキサン可溶分は、上記のようにして得られた  $n$ -ヘキサン溶解分およびソクスレー抽出器による抽出分から  $n$ -ヘキサンを蒸発除去した後、真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン可溶分およびシスー 1, 4 重合後のポリブタジエンゴムのシスー 1, 4 構造含有率は赤外吸収スペクトル (IR) により測定し、 $n$ -ヘキサン不溶分の 1, 2-構造含有率は核磁気共鳴スペクトル (NMR) により測定し、 $n$ -ヘキサン不溶分の融点は自記差動熱量計 (DSC) による吸熱曲線のピーク温度により決定した。

また、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン可溶分およびシスー 1, 4 重合後のポリブタジエンの極限粘度  $[\eta]$  については 30°C、トルエン中で測定した値であり、補強ポリブタジエンゴムの  $n$ -ヘキサン不溶分の還元粘度  $\eta_{sp}/C$  については、135°C、テトラリン中で測定した値である。

また、溶液中の二硫化炭素の含有量は、株式会社日立製作所製の炎光光度検出器を持つガスクロマトグラフィーを使用し、充填剤としてクロモソルブ 102 を用いて測定し、算出した。

実施例



1, 3-ブタジエンを23.7重量%、二硫化炭素を10mg/ℓの濃度で含有するベンゼンの溶液から脱水塔により水分を除き、得られた溶液に水分を38mg (2.1ミリモル) / ℓの割合で添加後、攪拌翼付の混合槽で混合し溶解させた。この溶液を、-3℃に冷却後、内容積20ℓのリボン型攪拌翼付のステンレス製オートクレーブで外筒に温度調節用のジャケットを備え、-10℃のCaCl<sub>2</sub>水溶液を該ジャケットに循環させたシス-1, 4重合槽に毎時50ℓの割合で供給し、ジエチルアルミニウムモノクロライドを毎時25.5g、1, 5-シクロオクタジエンを毎時60.0g、TPL (ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート) を毎時7.0g、コバルトオクトエートを毎時253mg供給し、重合温度40℃、平均滞留時間24分間にて攪拌混合下に1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合した。このシス-1, 4重合による1時間当りのポリブタジエン生成量は3.20kgであり、このポリブタジエンは、シス-1, 4構造含有率が98%以上であり、 $[\eta]$  が1.7であり、200メツシュの金網を用いて測定したゲル分が0.02%であった。

シス-1, 4重合槽で得られた重合反応混合液を、シス-1, 4重合槽と同じ型の重合槽である1, 2重合槽に毎時50ℓの割合で連続的に供給し、トリエチルアルミニウムを毎時27.0g、コバルトオクトエートを毎時840mg供給し、重合温度40℃、平均滞留時間24分間にて攪拌混合下に1, 3-ブタジエンを1, 2重合した。得られた重合反応混合物を攪拌翼付混合槽に連続的に供給し、これに2, 6-ジ第3ブチル-4-メチルフェノールをゴムに対して1PHR加え、さらに少量のメタノールを混入して重合を停止した。この混合物を、攪拌翼付の溶剤蒸発槽 (スチームストリップ) に毎時120ℓで供給し、熱水および4 kg/cm<sup>2</sup> Gの飽和水蒸気を供給し、混合物を熱水中に分散させ、溶剤を蒸発させた。

蒸発槽からスラリーを抜き出し、水と分散ポリブタジエンの屑 (クラム) とを分離した後、クラムを常温で真空乾燥して補強ポリブタジエンゴム

を得た。

14時間連続的に重合して、重合時間1時間当り平均3.60kgの補強ポリブタジエンゴムが得られた。この補強ポリブタジエンゴムは、沸騰n-ヘキサン不溶分が11.3重量%であり、沸騰n-ヘキサン不溶分は融点が206℃であり、 $\eta_{sp}/C$  が2.0 (dl/g) であり、1, 2-構造含有率が93.0%であり、沸騰n-ヘキサン可溶分はシス-1, 4構造含有率が97.1%であり、 $[\eta]$  が1.7であった。

重合反応終了後、1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液を毎時50ℓの割合で30分間流した後、重合槽内の攪拌翼および内壁に付着しているポリマーをかきおとし、真空乾燥して付着ポリマーを得た。付着ポリマー量は、シス重合槽では18g (うちゲル分が8g)、1, 2重合槽では95gであった。

一方、蒸発槽から蒸発した溶媒は冷却凝縮して水相と溶剤層とに分離後、得られた溶剤 (回収溶剤という) から、以下のようにして1, 3-ブタジエンとベンゼンと二硫化炭素とを回収した。

1, 3-ブタジエンを16.1重量%、二硫化炭素を12mg/ℓの割合で含有する前記の回収溶剤500ℓから、蒸留によつて高沸点物を除き、重合溶剤とし、重合溶剤を再使用した。前記蒸留により、回収溶剤中の二硫化炭素と1, 3-ブタジエンとベンゼンとが回収された。

#### 図面の簡単な説明

1: フレッツシュ1, 3-ブタジエンタンク、2: 精製された回収溶剤タンク、3, 4: 混合機、5: シス-1, 4重合槽、6: 1, 2重合槽、7: 補強ポリブタジエンゴム分離装置、8: 補強ポリブタジエンゴム、9: 蒸留装置、10: 高沸点物、20~37: 導管、40: 重合停止槽  
第1図は、この発明の方法を実施するさいに不活性有機溶媒としてベンゼンのような1, 3-ブタジエンの沸点よりも高い沸点を有する不活性有機溶媒を用いた一態様を示すフローシートの概略図である。

## 第 1 図

